

SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL AND ITS MANUFACTURING METHOD

Publication number: JP2002329508

Publication date: 2002-11-15

Inventor: SHIBATA ITARU; HARA NAOKI; HATANO MASA HARU;
YAMANAKA MITSUGI; UCHIYAMA MAKOTO

Applicant: NISSAN MOTOR

Classification:

- international: *H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02; H01M8/12;
H01M8/24; H01M4/86; H01M4/88; H01M8/02;
H01M8/12; H01M8/24; (IPC1-7): H01M8/02; H01M4/86;
H01M4/88; H01M8/12; H01M8/24*

- european:

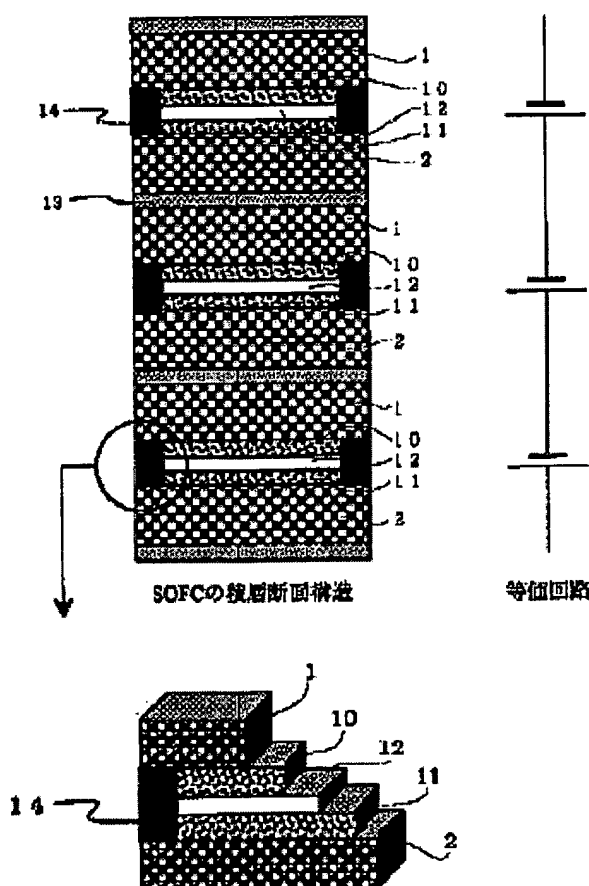
Application number: JP20010134695 20010501

Priority number(s): JP20010134695 20010501

Report a data error here

Abstract of JP2002329508

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a solid electrolyte fuel cell and its manufacturing method providing miniaturization and reducing internal resistance by providing electrodes (an air electrode and a fuel electrode) and a solid electrolyte as thin films. **SOLUTION:** In an SOFC, single cells comprised by holding electrode reaction parts 10-12 and 14 between porous metal substrates 1 and 2 and laminating an electrically conductive and gas impermeable substrate 13 are continuously connected, the electrode reaction parts are comprised by covering side faces of the air electrode 10, the solid electrolyte 12 and the fuel electrode 11 by an electrically insulating and gas impermeable substrate 14, the porous metal substrates 1 and 2 communicate gas, and a cell output is collected by the electrode reaction parts. The SOFC is comprised by continuously connecting single cells comprised by laminating the electrode reaction parts so that the porous metal substrates are held between the electrodes and laminating a porous metal substrate B. The SOFC is comprised by arranging a single cell component comprised by inscribing a porous metal substrate A in the electrode reaction parts in an insertion hole of the porous metal substrate B.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

•

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-329508

(P2002-329508A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

K 5 H 0 1 8

B 5 H 0 2 6

R

Y

T

4/86

4/86

審査請求 未請求 請求項の数27 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-134695(P2001-134695)

(22) 出願日 平成13年5月1日 (2001. 5. 1)

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 柴田 格

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 原 直樹

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(74) 代理人 100102141

弁理士 的場 基憲

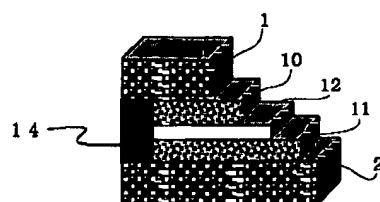
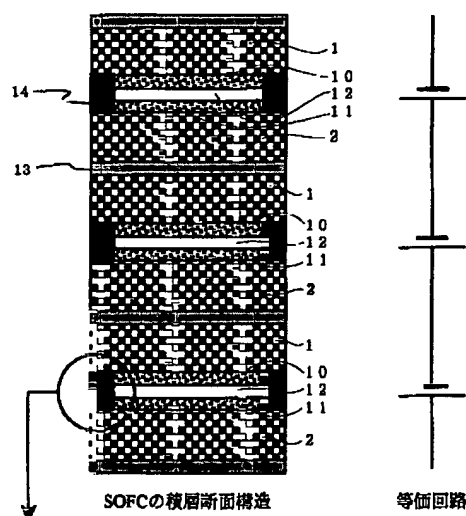
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 電極（空気極及び燃料極）及び固体電解質を薄膜化して内部抵抗を低減し、小型化を達成した固体電解質型燃料電池及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 電極反応部（10～12及び14）を多孔質金属基体（1及び2）で挟持し電気伝導性・ガス不透過性基体13を積層して成る単セルを接続して成り、電極反応部が空気極10、固体電解質12及び燃料極11の側面を電気絶縁性・ガス不透過性基体14で被覆されて成り、多孔質金属基体（1及び2）がガスを流通し電極反応部より電池出力を集電するSOFCである。多孔質金属基体が電極で挟持されるように電極反応部を積層し、更に多孔質金属基体Bを積層して成る単セルを接続して成るSOFCである。電極反応部に多孔質金属基体Aを内接して成る単セル構成部位を多孔質金属基体Bの挿入孔に配設して成るSOFCである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 電極反応部の両面を多孔質金属基体A及びBで挟持して成る挟持体の表面又は裏面に電気伝導性・ガス不透過性基体を積層して成る単セルを、該積層方向とはほぼ同一方向に複数個連接して成る固体電解質型燃料電池であって、

上記電極反応部が、空気極、固体電解質及び燃料極をこの順序で積層して得られる積層体の側面を電気絶縁性・ガス不透過性基体で被覆されて成り、

上記多孔質金属基体A及びBが、燃料ガス又は酸化性ガスを流通するとともに上記電極反応部より電池出力を集電することを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項2】 上記空気極及び／又は燃料極が、5～100 μ mの厚さであることを特徴とする請求項1記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項3】 上記固体電解質が、50 μ m以下の厚さであることを特徴とする請求項1又は2記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項4】 上記多孔質金属基体A及び／又は上記多孔質金属基体Bが、0.1～5mmの厚さであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項5】 上記電気伝導性・ガス不透過性基体が、0.05～10mmの厚さであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項6】 上記電気絶縁性・ガス不透過性基体が、0.02～10mmの厚さで被覆されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項7】 上記多孔質金属基体A及び／又は上記多孔質金属基体Bが、ニッケル、ニッケルクロム、ニッケルクロム鉄、ニッケルクロムタングステンモリブデン、ニッケルコバルト、ニッケル銅、銀、銀パラジウム、銀白金、鉄クロムニッケル及び鉄クロムアルミから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項8】 上記電気伝導性・ガス不透過性基体が、ニッケル、ニッケルクロム、ニッケルクロム鉄、ニッケルクロムタングステンモリブデン、ニッケルコバルト、ニッケル銅、銀、銀パラジウム、銀白金、鉄クロムニッケル及び鉄クロムアルミから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金であることを特徴とする請求項1～7のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項9】 上記電気絶縁性・ガス不透過性基体が、ガラス、セラミックス、及び表面をガラス又はセラミックスで被覆した金属から成る群より選ばれた少なくとも1種のものであることを特徴とする請求項1～8のい

れか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項10】 多孔質金属基体Aが空気極同士又は燃料極同士で挟持されるように多孔質金属基体Aの両面に電極反応部を積層し、更に該電極反応部のいずれか一方に多孔質金属基体Bを積層して成る単セルを、該積層方向とはほぼ同一方向に複数個連接して成る固体電解質型燃料電池であって、

上記電極反応部が、空気極、固体電解質及び燃料極をこの順序で積層して得られる積層体の側面を電気絶縁性・ガス不透過性基体で被覆されて成り、

上記多孔質金属基体A及びBが、燃料ガス又は酸化性ガスを流通するとともに上記電極反応部より電池出力を集電することを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項11】 上記空気極及び／又は燃料極が、5～100 μ mの厚さであることを特徴とする請求項10記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項12】 上記固体電解質が、50 μ m以下の厚さであることを特徴とする請求項10又は11記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項13】 上記多孔質金属基体A及び／又は上記多孔質金属基体Bが、0.1～5mmの厚さであることを特徴とする請求項10～12のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項14】 上記電気絶縁性・ガス不透過性基体が、0.02～10mmの厚さで被覆されることを特徴とする請求項10～13のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項15】 上記多孔質金属基体A及び／又は上記多孔質金属基体Bが、ニッケル、ニッケルクロム、ニッケルクロム鉄、ニッケルクロムタングステンモリブデン、ニッケルコバルト、ニッケル銅、銀、銀パラジウム、銀白金、鉄クロムニッケル及び鉄クロムアルミから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金であることを特徴とする請求項10～14のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項16】 上記電気絶縁性・ガス不透過性基体が、ガラス、セラミックス、及び表面をガラス又はセラミックスで被覆した金属から成る群より選ばれた少なくとも1種のものであることを特徴とする請求項10～15のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項17】 環状の電極反応部に多孔質金属基体Aを内接して成る複数の単セル構成部位を、多孔質金属基体Bに設けた複数の挿入孔に配設して成る固体電解質型燃料電池であって、

上記電極反応部が、空気極、固体電解質及び燃料極をこの順序で積層して得られる積層体の側面を電気絶縁性・ガス不透過性基体で被覆されて成り、

上記多孔質金属基体A及びBが、燃料ガス又は酸化性ガスを流通するとともに上記電極反応部より電池出力を集電することを特徴とする固体電解質型燃料電池。

【請求項18】 上記空気極及び／又は燃料極が、5～100 μ mの厚さであることを特徴とする請求項17記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項19】 上記固体電解質が、50 μ m以下の厚さであることを特徴とする請求項17又は18記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項20】 上記多孔質金属基体A及び／又は上記多孔質金属基体Bが、0.1～5mmの厚さであることを特徴とする請求項17～19のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項21】 上記電気絶縁性・ガス不透過性基体が、0.02～10mmの厚さで被覆されることを特徴とする請求項17～20のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項22】 上記多孔質金属基体A及び／又は上記多孔質金属基体Bが、ニッケル、ニッケルクロム、ニッケルクロム鉄、ニッケルクロムタングステンモリブデン、ニッケルコバルト、ニッケル銅、銀、銀パラジウム、銀白金、鉄クロムニッケル及び鉄クロムアルミから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属を含む合金であることを特徴とする請求項17～21のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項23】 上記電気絶縁性・ガス不透過性基体が、ガラス、セラミックス、及び表面をガラス又はセラミックスで被覆した金属から成る群より選ばれた少なくとも1種のものであることを特徴とする請求項17～22のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池。

【請求項24】 請求項1～9のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池を製造するに当たり、(a)多孔質金属基体A上に空気極又は燃料極を積層し、(b)該空気極上又は燃料極上に固体電解質を積層し、(c)該固体電解質上に燃料極又は空気極を積層し、(d)該燃料極上又は空気極上に多孔質金属基体Bを積層し、(e)該多孔質金属基体B上に電気伝導性・ガス不透過性基体を積層し、(f)該空気極及び／又は燃料極と上記固体電解質とがなす積層体の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、(g)積層工程(a)～(e)及び被覆工程(f)で得られる単セル構造を積層方向とほぼ同一方向に複数個連続させて接合する、ことを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項25】 被覆工程(f)として上記空気極又は燃料極と上記固体電解質との側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆した後に、積層工程(c)を行うことを特徴とする請求項24記載の固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項26】 請求項10～16のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池を製造するに当たり、

(a)多孔質金属基体Aの両面に空気極又は燃料極を積層し、(b)該空気極上又は燃料極上に固体電解質を積層し、(c)該空気極又は燃料極と固体電解質とがなす

積層体の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、(d)多孔質金属基体Bの両面に燃料極又は空気極を積層し、(e)該燃料極又は空気極の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、(f)積層工程(a)及び(b)と被覆工程(c)で得られる単セル構成部位と、積層工程(d)及び被覆工程(e)で得られる単セル構成部位とを交互に積層方向とほぼ同一方向に複数個連続させて接合する、ことを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【請求項27】 請求項17～27のいずれか1つの項に記載の固体電解質型燃料電池を製造するに当たり、

(a)多孔質金属基体Aの長手方向の側面に空気極又は燃料極を被覆し、(b)該空気極上又は燃料極上に固体電解質を被覆し、(c)該固体電解質上に燃料極又は空気極を被覆し、(d)多孔質金属基体Bに複数の挿入孔を設け、(e)該挿入孔に上記被覆工程(a)～(c)で得られた単セル構成部位を複数個配設し、(f)該空気極、燃料極及び固体電解質の長手方向の両端に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、該挿入孔の内壁と該燃料極又は空気極とを接合する、ことを特徴とする固体電解質型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体電解質を用い、電気化学反応により電気エネルギーを得る固体電解質型燃料電池(SOFC)に係り、更に詳細には、固体電解質を電極で挟持して成る固体電解質型燃料電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、2つの電極、即ち燃料極(アノード)と空気極(カソード)で固体酸化物電解質を挟持する構成を発電要素としてもち、燃料極側に水素、メタンなどの炭化水素系燃料ガスを通じ、空気極側側に酸素、空気などの酸化性ガスを通じて発電する固体電解質型燃料電池(以下「SOFC」と略す)が知られている。かかるSOFCは、その発電効率が高く、また排熱利用も可能であり第三世代の燃料電池として期待されている。

【0003】従来から知られているSOFCのセル構造としては、電解質支持型セルを例示できる。このセルは、電解質材料粉を高密度に焼結して緻密電解質体とし、その表裏にスクリーン印刷等で燃料極及び空気極を形成して成る。また、このセルは電解質を発電要素の支持部材として使用している。また、他のセル構造として、電極支持型セルを例示できる。このセルは、電極材料粉を焼結し多孔質電極体とし、その上に電解質層及び電極層をスクリーン印刷等で形成して成る。更に、このセルは、多孔質電極体を発電要素の支持部材として使用している。

【0004】具体的には、特開平9-50812号公報

では、気孔率が板厚方向に異なるセラミックス電極材料粉の焼結体より成る多孔質電極基板が報告されている。また、特開平2000-200614号公報では、同様にセラミックス電極材料粉の焼結体より成る多孔質電極基板が報告されている。更に、燃料極/電解質/空気極（以下「発電要素」と略す）の支持部材として、燃料極/電解質/空気極を多孔質金属基体に溶射法にて製膜したセルが報告されている。更にまた、DLRセル（Plasma Sprayed Thin-Film SOFC for Reduced Operating Temperature, Fuel Cells Bulletin, pp597-600, 2000）が提案されている。

【0005】また、特開平7-45297号公報、実開昭63-106063号公報などで開示されているように、従来から知られているSOFCでは、燃料極、空気極で発生した電力を集電するために電極とは別個にNiフェルトなどの集電体を使用されている。更に、かかるSOFCは、多数の電池要素を電気的に直列又は並列に接続して使用されており、その際に、各電池要素を電気的に接続する部材（以下「I.C.（インタコネクタ）」と略す）を必要としている。このI.C.は集電体機能を備える場合もある。更にまた、SOFCは、燃料極側に水素、メタンなどの炭化水素系燃料ガスを、空気極側に酸素、空気などの酸化性ガスを通じて発電するため、ガスを電極表面に導くためのガス流路を形成する部材を必要とする。このガス流路はI.C.機能を備える場合もある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記電解質支持型セルは、電解質を発電要素の支持部材として使用するため、電解質の厚みは機械的な強度要請からおおよそ数百 μm ～数 mm となり、電解質部分の内部抵抗が増加することがあった。また、上記電極支持型セルは、電極を発電要素の支持部材として使用するため、電極体の厚みは機械的な強度要請からおおよそ数 mm 以上となり、電極部分の内部抵抗が増加することに加え、燃料ガス又は酸化性ガスの通気性・拡散性が悪化することがあった。更に、通気性を改善した特開平9-50812号公報及び特開平2000-200614号公報に開示された多孔質セラミックス電極基板は、電気伝導に対して十分ではなく、またセラミックス材料特有の脆性がある。更にまた、I.C.及びガス流路部材は、上記電解質支持型セルや上記電極支持型セルとは別個に設置する必要がある、SOFCの小型化の障害となっていた。

【0007】また、上述の溶射法を用いて得たセルでは、①溶射成膜の制約のためか、電極、電解質の各膜厚が数十 μm と厚く、内部抵抗が減じられない、②多孔金属体表面が粗いためか、電極、電解質を薄膜化できず内部抵抗が減じられない、③セル下部燃料極へのガス流路

として、多孔質金属体をガス流路として使用せず、概凹状断面を有するプレートを使用しているためセル小型化が図れない、④セル上部空気極へのガス流路として、多孔質金属体をガス流路として使用せず、概波状断面を有するプレート15を使用しているためセル小型化が図れない、ことがあった。

【0008】本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、電極（空気極及び燃料極）及び固体電解質を薄膜化して内部抵抗を低減し、小型化を達成した固体電解質型燃料電池及びその製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、発電要素の支持基体として所望の強度を有する多孔性金属基体を用い、電池出力の集電機能とガス流路機能を担わせることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】即ち、本発明の固体電解質型燃料電池は、電極反応部の両面を多孔質金属基体A及びBで挟持して成る挟持体の表面又は裏面に電気伝導性・ガス不透過性基体を積層して成る単セルを、該積層方向とはほぼ同一方向に複数個連接して成る固体電解質型燃料電池であって、上記電極反応部が、空気極、固体電解質及び燃料極をこの順序で積層して得られる積層体の側面を電気絶縁性・ガス不透過性基体で被覆されて成り、上記多孔質金属基体A及びBが、燃料ガス又は酸化性ガスを流通するとともに上記電極反応部より電池出力を集電することを特徴とする。

【0011】また、本発明の他の固体電解質型燃料電池は、多孔質金属基体Aが空気極同士又は燃料極同士で挟持されるように多孔質金属基体Aの両面に電極反応部を積層し、更に該電極反応部のいずれか一方に多孔質金属基体Bを積層して成る単セルを、該積層方向とはほぼ同一方向に複数個連接して成る固体電解質型燃料電池であって、上記電極反応部が、空気極、固体電解質及び燃料極をこの順序で積層して得られる積層体の側面を電気絶縁性・ガス不透過性基体で被覆されて成り、上記多孔質金属基体A及びBが、燃料ガス又は酸化性ガスを流通するとともに上記電極反応部より電池出力を集電することを特徴とする。

【0012】更に、本発明の更に他の固体電解質型燃料電池は、環状の電極反応部に多孔質金属基体Aを内接して成る複数の単セル構成部位を、多孔質金属基体Bに設けた複数の挿入孔に配設して成る固体電解質型燃料電池であって、上記電極反応部が、空気極、固体電解質及び燃料極をこの順序で積層して得られる積層体の側面を電気絶縁性・ガス不透過性基体で被覆されて成り、上記多孔質金属基体A及びBが、燃料ガス又は酸化性ガスを流通するとともに上記電極反応部より電池出力を集電する

ことを特徴とする。

【0013】更にまた、本発明の固体電解質型燃料電池の製造方法は、上記固体電解質型燃料電池を製造するに当たり、(a)多孔質金属基体A上に空気極又は燃料極を積層し、(b)該空気極上又は燃料極上に固体電解質を積層し、(c)該固体電解質上に燃料極又は空気極を積層し、(d)該燃料極上又は空気極上に多孔質金属基体Bを積層し、(e)該多孔質金属基体B上に電気伝導性・ガス不透過性基体を積層し、(f)該空気極及び／又は燃料極と上記固体電解質とがなす積層体の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、(g)積層工程(a)～(e)及び被覆工程(f)で得られる単セル構造を積層方向とほぼ同一方向に複数個連続させて接合する、ことを特徴とする。

【0014】また、本発明の固体電解質型燃料電池の他の製造方法は、上記固体電解質型燃料電池を製造するに当たり、(a)多孔質金属基体Aの両面に空気極又は燃料極を積層し、(b)該空気極上又は燃料極上に固体電解質を積層し、(c)該空気極又は燃料極と固体電解質とがなす積層体の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、(d)多孔質金属基体Bの両面に燃料極又は空気極を積層し、(e)該燃料極又は空気極の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、(f)積層工程(a)及び(b)と被覆工程(c)で得られる単セル構成部位と、積層工程(d)及び被覆工程(e)で得られる単セル構成部位とを交互に積層方向とほぼ同一方向に複数個連続させて接合する、ことを特徴とする。

【0015】更に、本発明の固体電解質型燃料電池の更に他の製造方法は、上記固体電解質型燃料電池を製造するに当たり、(a)多孔質金属基体Aの長手方向の側面に空気極又は燃料極を被覆し、(b)該空気極上又は燃料極上に固体電解質を被覆し、(c)該固体電解質上に燃料極又は空気極を被覆し、(d)多孔質金属基体Bに複数の挿入孔を設け、(e)該挿入孔に上記被覆工程(a)～(c)で得られた単セル構成部位を複数個配設し、(f)該空気極、燃料極及び固体電解質の長手方向の両端に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、該挿入孔の内壁と該燃料極又は空気極とを接合することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の固体電解質型燃料電池について詳細に説明する。なお、本明細書において、「％」は特記しない限り質量百分率を示す。また、説明の便宜上、基体や電極などの一方の面を「表面」及び「上面」、他の面を「裏面」及び「下面」などと記載するが、これらは等価な要素であり、相互に置換した構成も本発明の範囲に含まれるのは言うまでもない。

【0017】上述の如く、本発明の固体電解質型燃料電池（以下「SOFC」と略す）は、電極反応部の両面を多孔質金属基体A及びBで挟持して成る挟持体の表面又

は裏面に電気伝導性・ガス不透過性基体を積層して成る単セルを、該積層方向とほぼ同一方向に複数個接続して成る。代表的には、図1に示すように、単位構成要素となる単セル（多孔質金属基体1／空気極10／固体電解質12／燃料極11／多孔質金属基体2の構成を採る）を該積層方向とほぼ同一方向に複数個接続して成る直列型SOFCを挙げることができる。

【0018】ここで、上記電極反応部は、図1に例示するように、空気極10、固体電解質12及び燃料極11をこの順序で積層して得られる積層体の側面を、電気絶縁性・ガス不透過性基体で被覆して成る。このように、電極反応部の側面を絶縁部材で被覆することにより空気極10と燃料極11及び多孔質金属基体1と2を確実に絶縁し、セルの集積を容易にするものである。また、上記電気絶縁性・ガス不透過性基体としては、ガラス、セラミックス、又は表面をガラス若しくはセラミックスで被覆した金属、及びこれらの任意の組合せに係るものなどを使用することができる。更に、かかる電気絶縁性・ガス不透過性基体は、0.02～10mmの厚さで被覆されることが好適である。厚さが0.02mm未満では信頼性も含め十分な絶縁性を確保、維持できなくなることがあり、10mmを超えるとセル自体が大型化するだけでなく、ワレ、カケなどにより信頼性が低下し、やはり絶縁性を維持できなくなることがある。

【0019】更に、各電池要素（空気極、固体電解質及び燃料極）間に電気伝導性・ガス不透過性基体を配設しているため、各電池要素を膜厚方向に直列に接続できる。上記電気伝導性・ガス不透過性基体としては、多孔質金属体と同種の金属材料などを使用することができる。更に、かかる電気伝導性・ガス不透過性基体は、0.05～10mmの厚さで用いることが好適である。厚さが0.05mm未満ではセル間の接合部材として強度が低く、良好なセル間接続が阻害されることがあり、10mmを超えるとセル自体が厚板化し、かえって積層体の信頼性を損なうことがある。

【0020】また、上記多孔質金属基体A及びBが、燃料ガス又は酸化性ガスを流通するとともに上記電極反応部より電池出力を集電することを特徴とする。ガス通気性・拡散性を有する多孔質金属を支持基体として使用することで、該多孔質金属基体1に密着設置される燃料極10には燃料ガスを、該多孔質金属基体2に密着設置される空気極11には空気を供給することができる。即ち、多孔質金属基体は支持基体としての役割及びガス流路としての役割を兼ねるため、固体電解質、空気極及び燃料極の全てを薄膜化し、内部抵抗を低減し得る。なお、上記多孔質金属基体は電池要素を支える役割も担っており、電池要素を薄膜化してもSOFCは所望の強度を保持できる。

【0021】上記多孔質金属基体A及びBは、電気伝導性を有することが望ましく、この場合は、上記電極反応

部より電池出力を集電する。即ち、上記多孔質金属基体は集電部材としての役割をも兼ねるため、本発明のSOFCは小型化することができる。かかる多孔質金属基体としては、ニッケル(Ni)、ニッケルクロム(Ni-Cr)、ニッケルクロム鉄(Ni-Cr-Fe)、ニッケルクロムタングステンモリブデン(Ni-Cr-W-Mo)、ニッケルコバルト(Ni-Co)、ニッケル銅(Ni-Cu)、銀(Ag)、銀パラジウム(Ag-Pr)、銀白金(Ag-Pt)、鉄クロムニッケル(Fe-Cr-Ni)又は鉄クロムアルミ(Fe-Cr-Al)、及びこれらの任意の組合せから成る金属を含む合金を使用するのが好適である。また、多孔質金属基体は、代表的には所望の空孔率を有する発泡体状で用いられるが、特にこれに限定されず、所望の細孔を有する金属繊維の焼結体、金属微粒子の焼結体及び金属メッシュなどを使用することができる。更に、セラミックスに金属(Ni及びAgなど)によりメッキを施した多孔質基体を使用することもできる。なお、上記以外の金属材料では、燃料ガス又は酸化性ガスの作り出す、還元雰囲気又は酸化雰囲気に十分な耐性が得られないことがある。また、本SOFCは、燃料ガスとしてメタノール、天然ガス、ガソリンなど炭化水素系ガスを使用できるが、このとき燃料極側に設置される多孔質金属基体が燃料ガス中に含まれる硫黄などに犯されないようにする必要がある。更に、本SOFCは、酸化性ガスとして酸素ガス、空気を使用できるが、このとき空気極側に設置される多孔質金属基体は酸化性ガス中で酸化されないようにする必要がある。

【0022】また、上記多孔質金属基体A及びBは、0.1～5mmの厚さであることが好ましい。この場合は、支持部材としての強度性、I.C.（インタコネクタ）としての電気伝導性、及びガス流路としてのガス通気性・拡散性を確保できる。なお、多孔質金属基体の厚さが0.1mm未満では支持部材として強度が不足したり、電気伝導性が不十分となることがあり、5mmを超えるとセル板が厚くなること、ガスの通気性が悪化することがある。

【0023】更に、上記多孔質金属基体A及びBとしては、空孔率の異なる同種又は異種の多孔質基体層を2層以上積層して成る積層体を使用することができる。なお、上記多孔質金属基体は、薄膜電池要素である燃料極や空気極の全面に密着配置することができるので、薄膜電池要素を良好に支持でき、且つ良好な集電を行うことができる。また、同種又は異種の多孔質基体層の構成材料は、上述した金属材料などから適宜選択できる。

【0024】また、上述のような多孔質金属基体を使用することにより、膜厚方向に集電可能な薄膜型SOFCを形成できる。これより、膜厚方向のセル内部抵抗を低減できる。具体的には、多孔質金属基体を被覆された空気極及び／又は燃料極、言い換えれば、上記空気極及び

燃料極のうち多孔質金属基体が接触している電極は、5～100μmの厚さとすることができる。この場合は、従来の電極支持型セルに比べ、厚みを少なくとも1/20以下に低減ことができ、電極部分の内部電気抵抗を単純には1/20程度低減できるので有効である。また、上記固体電解質は、50μm以下の厚さとすることができる。この場合は、従来の電解質支持型セルに比べ、厚みを少なくとも1/20以下に低減ことができ、電解質部分の内部電気抵抗を単純には1/20程度低減できるので有効である。なお、かかる電極及び固体電解質は、PVD法、CVD法、溶射法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、メッキ法、電気泳動法及びゾル・ゲル法などの各種成膜方法を採用して被覆できる。また、電極及び固体電解質材料を含むグリーンシートを該多孔質金属体に貼付け、焼結することで電極及び／又は固体電解質を形成することができる。

【0025】次に、本発明の他のSOFCについて詳細に説明する。かかるSOFCは、多孔質金属基体Aが空気極同士又は燃料極同士で挟持されるように多孔質金属基体Aの両面に電極反応部を積層し、更に該電極反応部のいずれか一方に多孔質金属基体Bを積層して成る単セルを、該積層方向とほぼ同一方向に複数個接続して成る。このようなSOFC構成とすることにより、多孔質金属基体A及び多孔質金属基体Bにそれぞれ燃料ガス又は酸化性ガスを通じれば良く、燃料電池の小型化、単純化になるので有効である。代表的には、図2に示すように、単位構成要素（多孔質金属基体1/燃料極10/固体電解質12/空気極11/多孔質金属基体2/空気極11/固体電解質12/燃料極10の構成を採る）を該積層方向とほぼ同一方向に複数個接続して成る並列型SOFCを挙げることができる。

【0026】ここで、上記SOFCは、電気伝導性・ガス不透過性基体を使用せず並列に接続したこと以外は、上述した直列型SOFCとほぼ同様の構成を有するが、具体的には以下の点で相違する。即ち、上記電気絶縁性・ガス不透過性基体としては、ガラス、セラミックス、又は表面をガラス若しくはセラミックスで被覆した金属、及びこれらの任意の組合せに係るものなどを使用することができる。かかる電気絶縁性・ガス不透過性基体は、0.02～1.0mmの厚さで被覆されることが好適である。厚さが0.02mm未満では信頼性も含め、十分な絶縁性を確保、維持できなくなることがあり、1.0mmを超えるとセル自体が大型化するだけでなく、ワレ、カケなどにより信頼性が低下し、やはり絶縁性を維持できなくなることがある。また、上記多孔質金属基体A及びBは、0.1～5mmの厚さであることが好ましい。この場合は、支持部材としての強度性、I.C.（インタコネクタ）としての電気伝導性、及びガス流路としてのガス通気性・拡散性を確保できる。なお、多孔質金属基体の厚さが0.1mm未満では支持部材として

強度が不足したり、電気伝導性が不十分となることがあり、5mmを超えるとセル板が厚くなること、ガスの通気性が悪化することがある。

【0027】次に、本発明の更に他のSOFCについて詳細に説明する。かかるSOFCは、環状の電極反応部に多孔質金属基体Aを内接して成る複数の単セル構成部位を、多孔質金属基体Bに設けた複数の挿入孔に配設して成る。このようなSOFC構成とすることにより、ガスシールが容易（簡素）となる、耐熱衝撃性が向上するので有効である。代表的には、図3に示すように、複数の単セル構成部位（円柱状の多孔質金属基体1の外周に燃料極10/固体電解質12/空気極11をこの順に被覆した構成を採る）を多孔質金属基体2に設けた複数の挿入孔に配設して成るチューブ型SOFCを挙げることができる。なお、かかるSOFCでは多孔質金属基体2内に絶縁部材を適宜配置することで、直列や並列に接続することができる。また、挿入孔の形状は丸形、角形、楕円形及び三角形などが例示できる。

【0028】ここで、上記SOFCは、電極反応部を環状にしたこと以外は、上述した直列型SOFCや並列型SOFCとほぼ同様の構成を有するが、具体的には以下の点で相違する。即ち、上記多孔質金属基体A及びBは、0.1～5mmの厚さであることが好ましい。この場合は、支持部材としての強度性、I.C.（インタコネクタ）としての電気伝導性、及びガス流路としてのガス通気性・拡散性を確保できる。なお、多孔質金属基体の厚さが0.1mm未満では支持部材としての強度が十分ではないことがあり、5mmを超えるとセル、スタックが大型化することがある。

【0029】次に、本発明のSOFCの製造方法について詳細に説明する。かかる製造方法では、(a)多孔質金属基体A上に空気極又は燃料極を積層し、(b)該空気極上又は燃料極上に固体電解質を積層し、(c)該固体電解質上に燃料極又は空気極を積層し、(d)該燃料極上又は空気極上に多孔質金属基体Bを積層し、(e)該多孔質金属基体B上に電気伝導性・ガス不透過性基体を積層し、(f)該空気極及び／又は燃料極と上記固体電解質とがなす積層体の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、(g)積層工程(a)～(e)及び被覆工程(f)で得られる単セル構造を積層方向とほぼ同一方向に複数個連続させて接合し、(h)積層工程(d)～(e)及び被覆工程(f)を、例えば850℃、1Paの条件下で行い、(i)接合工程(g)を、例えば900℃、0.5Paの条件下で行い、上述の直列型SOFCが得られる。この方法を採用することにより、電極（空気極及び燃料極）及び固体電解質を薄膜化されたSOFCが製造できるので有効である。また、所望のSOFC構成を有するのであれば、上記工程(a)～(i)の順序は特に限定されず、代表的には、図4に示すような製造工程でSOFCを製造できる。なお、最

終的に電極及び固体電解質の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体が被覆されるので、上記被覆工程(f)として上記空気極又は燃料極と上記固体電解質との側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆した後に、燃料極又は空気極の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体が被覆されるように積層工程(c)を行うことができる。また、基体、電極及び固体電解質は、代表的にPVD法、CVD法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、メッキ法、電気泳動法及びゾル・ゲル法などで接合することができる。なお、かかる電極及び固体電解質は、PVD法、CVD法、溶射法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、メッキ法、電気泳動法及びゾル・ゲル法などの各種成膜方法を採用して被覆できる。また、電極及び固体電解質材料を含むグリーンシートを該多孔質金属体に貼付け、焼結することで電極及び／又は固体電解質を形成することができる。

【0030】次に、本発明の他のSOFCの製造方法について詳細に説明する。かかる製造方法では、(a)多孔質金属基体Aの両面に空気極又は燃料極を積層し、(b)該空気極上又は燃料極上に固体電解質を積層し、(c)該空気極又は燃料極と固体電解質とがなす積層体の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、(d)多孔質金属基体Bの両面に燃料極又は空気極を積層し、(e)該燃料極又は空気極の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、(f)積層工程(a)及び(b)と被覆工程(c)で得られる単セル構成部位と、積層工程(d)及び被覆工程(e)で得られる単セル構成部位とを交互に積層方向とほぼ同一方向に複数個連続させて接合し、(g)積層工程(a)、(b)及び(d)と被覆工程(c)を、例えば850℃、1Paの条件下で行い、(h)被覆工程(e)及び接合工程(f)を、例えば900℃、0.5Paの条件下で行い、上述の並列型SOFCが得られる。この方法を採用することにより、電極（空気極及び燃料極）及び固体電解質を薄膜化されたSOFCが製造できるので有効である。また、所望のSOFC構成を有するのであれば、上記工程(a)～(h)の順序は特に限定されず、代表的には、図5に示すような製造工程で並列型SOFCを製造できる。また、基体、電極及び固体電解質は、代表的にPVD法、CVD法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、メッキ法、電気泳動法及びゾル・ゲル法などで接合することができる。なお、かかる電極及び固体電解質は、PVD法、CVD法、溶射法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、メッキ法、電気泳動法及びゾル・ゲル法などの各種成膜方法を採用して被覆できる。また、電極及び固体電解質材料を含むグリーンシートを該多孔質金属体に貼付け、焼結することで電極及び／又は固体電解質を形成することができる。

【0031】次に、本発明の更に他のSOFCの製造方法について詳細に説明する。かかる製造方法では、

(a) 多孔質金属基体Aの長手方向の側面に空気極又は燃料極を被覆し、(b) 該空気極上又は燃料極上に固体電解質を被覆し、(c) 該固体電解質上に燃料極又は空気極を被覆し、(d) 多孔質金属基体Bに複数の挿入孔を設け、(e) 該挿入孔に上記被覆工程(a)～(c)で得られた単セル構成部位を複数個配設し、(f) 該空気極、燃料極及び固体電解質の長手方向の両端に電気絶縁性・ガス不透過性基体を被覆し、(g) 被覆工程(a)～(c)及び(f)を、例えば850℃、大気圧の条件下で行い該挿入孔の内壁と該燃料極又は空気極とを接合し、上述のチューブ型SOFCが得られる。この方法を採用することにより、電極(空気極及び燃料極)及び固体電解質を薄膜化されたSOFCが製造できるので有効である。また、所望のSOFC構成を有するのであれば、上記工程(a)～(g)の順序は特に限定されず、代表的には、図6に示すような製造工程でチューブ型SOFCを製造できる。また、基体、電極及び固体電解質は、代表的にPVD法、CVD法、スクリーン印刷法、スプレーコート法、メッキ法、電気泳動法及びゾル・ゲル法などで接合することができる。更に、上記挿入孔は、例えば、ドリル加工、放電加工、レーザー加工などにより形成でき、代表的には1～5mm程度の細孔が該挿入孔となり得る。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0033】(実施例1) 図4に示すように、金属微粒子焼結体(Ni-16Cr-8Feの発砲金属)を多孔質基体1とし、これに電極10(Ni-8%YSZ)、固体電解質12(8%YSZ)をこの順にスクリーン印刷法で積層し、電極10及び固体電解質12の側面に電気絶縁性・ガス不透過性基体14を被覆し、上記固体電解質12の上面に電極11(LSC)をスクリーン印刷法で積層し、その上に金属微粒子焼結体(Ni-16Cr-8Feの発砲金属)を多孔質基体2として積層し、更に電気伝導性・ガス不透過性基体13を積層してSOFC構成単位となる単セルを得た。この単セルを複数個同一方向に積層して、図1に示すような直列型の固体電解質型燃料電池を得た。各層間は900℃、0.5Paで加熱・加圧することにより接合した。なお、多孔質基体、電気絶縁性・ガス不透過性基体、電気伝導性・ガス不透過性基体、電池要素(電極及び固体電解質)の構成を表1に示す。

【0034】(実施例2) 図5に示す工程を採用し、電気伝導性・ガス不透過性基体を用いない以外は実施例1とほぼ同様の操作を繰り返して、図2に示すような並列型の固体電解質型燃料電池を得た。なお、多孔質基体、電気絶縁性・ガス不透過性基体、電池要素(電極及び固体電解質)の構成を表1に示す。

【0035】(実施例3) 図6に示す工程を採用し、電気伝導性・ガス不透過性基体を用いず、円柱状のSOFC構成単位を多孔質金属基体の挿入孔に設置した以外は実施例1と同様の操作を繰り返して、図3に示すようなチューブ型の固体電解質型燃料電池を得た。なお、多孔質基体、電気絶縁性・ガス不透過性基体、電池要素(電極及び固体電解質)の構成を表1に示す。

【0036】

【表1】

実施例	多孔質基体A	電池要素			多孔質基体B	電気絶縁性・ガス不透過性基体	電気伝導性・ガス不透過性基体
実施例1	金属微粒子焼結体 厚み: 2mm 空孔径: 250µm 気孔率: 92% Ni-16Cr-8Fe	電極1 Ni-8%YSZ 厚み: 30µm 印刷	電解質 8%YSZ 厚み: 30µm 印刷	電極2 LSC 厚み: 40µm 印刷	金属微粒子焼結体 厚み: 2mm 空孔径: 250µm 気孔率: 92% Ni-16Cr-8Fe	ガラスペースト	金属シート 厚み: 500µm Ni-16Cr-8Fe
実施例2	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—
実施例3	↑	↑	↑	↑	↑	↑	—

【0037】以上、本発明を実施例により詳細に説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内において種々の変形が可能である。例えば、SOFCの構成単位は単セルに限定されず、単セルを積層方向とほぼ垂直の方向へ2次元的に複数個連結一体化して成るセル板を構成単位とすることも可能である。また、多孔質金属単体にガス流路を内設すること

もできる。更に、SOFCの形状等は任意に選択でき、目的の出力に応じて作製できる。また、燃料極及び空気極は流通するガス種（水素や空気など）に合わせて、配置を入れ替えられる。

【0038】

【発明の効果】以上説明してきたように、本発明によれば、発電要素の支持基体として所望の強度を有する多孔性金属基体を用い、電池出力の集電機能とガス流路機能を担わせることとしたため、電極（空気極及び燃料極）及び固体電解質を薄膜化して内部抵抗を低減し、小型化を達成した固体電解質型燃料電池及びその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】直列型固体電解質型燃料電池の一例を示す構成図である。

【図2】並列型固体電解質型燃料電池の一例を示す構成図である。

【図3】チューブ型固体電解質型燃料電池の一例を示す断面図である。

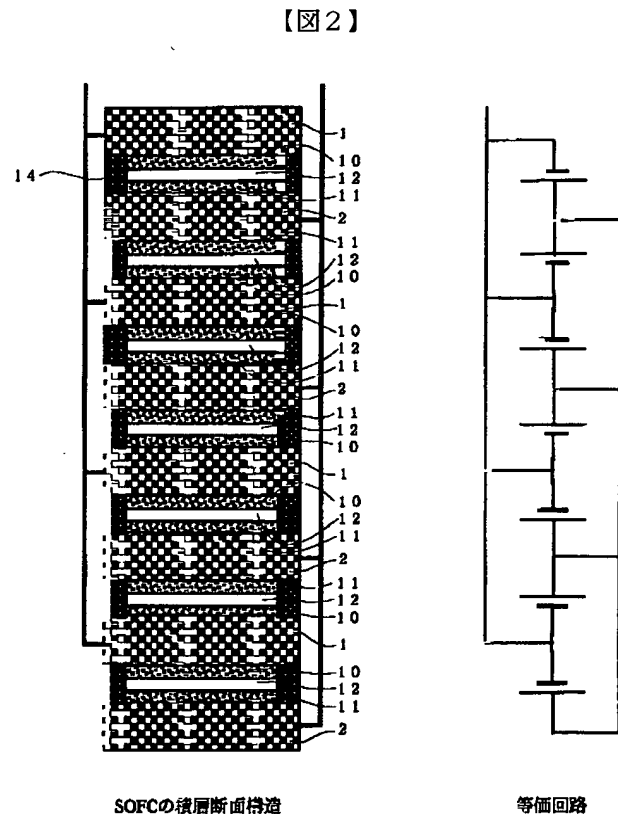
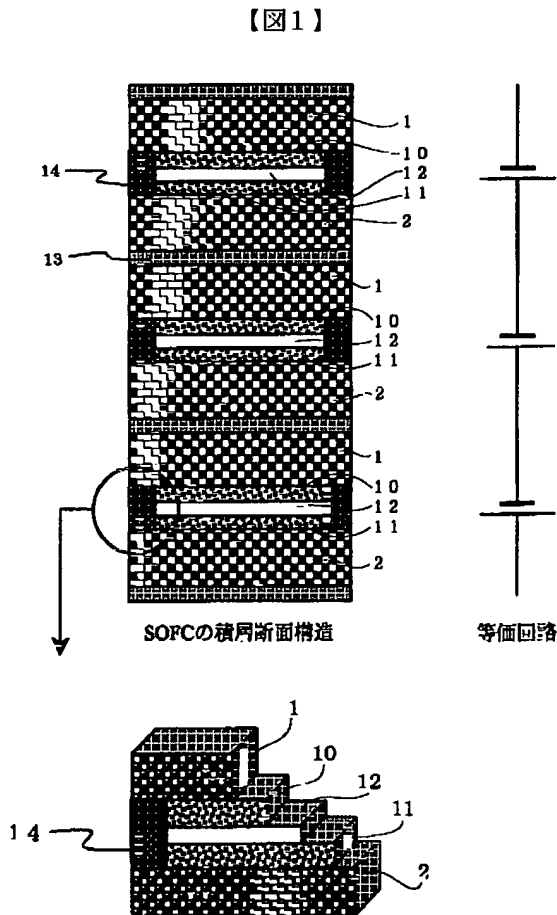
【図4】直列型固体電解質型燃料電池の製造工程の一例を示す概略図である。

【図5】並列型固体電解質型燃料電池の製造工程の一例を示す概略図である。

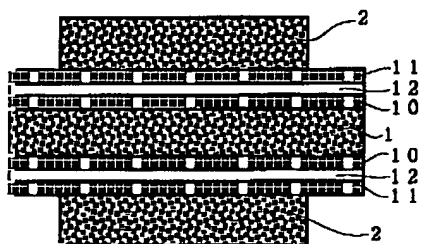
【図6】チューブ型固体電解質型燃料電池の製造工程の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

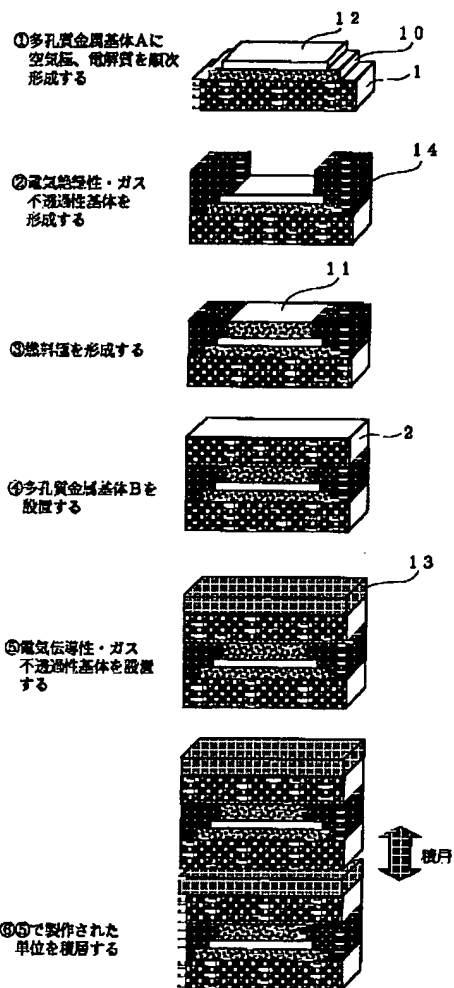
- 1 多孔質金属基体（A又はB）
- 2 多孔質金属基体（B又はA）
- 10 電極（燃料極又は空気極）
- 11 電極（空気極又は燃料極）
- 12 固体電解質
- 13 電気伝導性・ガス不透過性基体
- 14 電気絶縁性・ガス不透過性基体



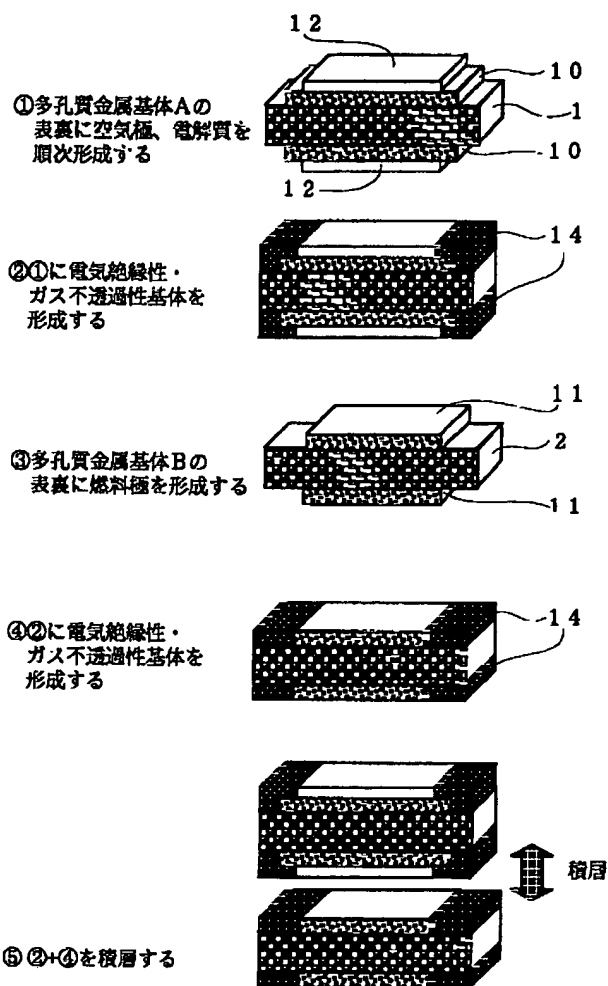
【図3】



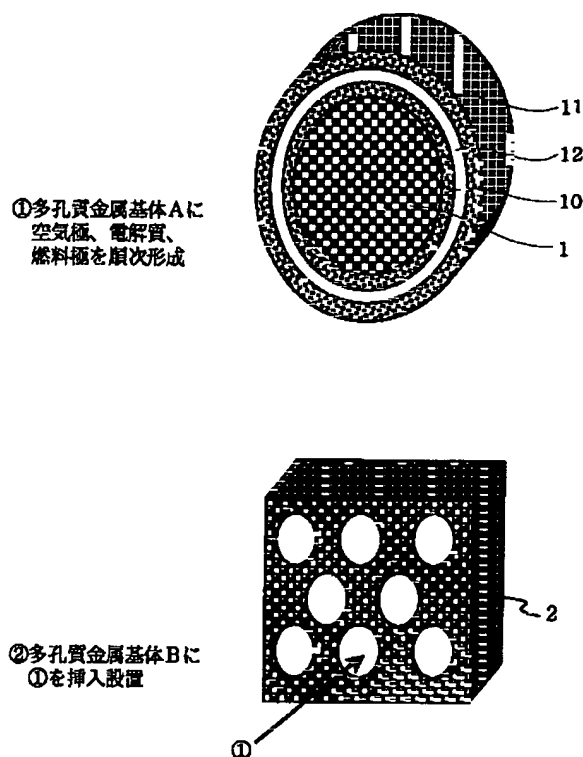
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H01M 4/88
8/12
8/24

識別記号

F I

H01M 4/88
8/12
8/24

(参考)

T

E

(72)発明者 秦野 正治

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 内山 誠

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72)発明者 山中 貢

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS02 AS03 BB01 BB03

BB08 CC06 DD01 DD08 EE04
EE10 EE12 HH03

5H026 AA06 BB01 BB02 BB04 CC01
CV02 CV08 CX01 EE02 EE08
HH03

BEST AVAILABLE COPY